



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 685 528 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(2*) Anmeldenummer: **95107793.2**

(51) Int. Cl.⁶: **C08L 77/00, C08J 5/00,**
/(C08L77/00,63:00,63:02)

(22) Anmeldetag: **22.05.95**

(30) Priorität: **03.06.94 DE 4419592**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.12.95 Patentblatt 95/49

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: **El Sayed, Aziz, Dr.**
Saarlauterner Str. 39

D-51375 Leverkusen (DE)

Erfinder: **Ostlinning, Edgar, Dr.**

Rembrandtstr. 37

D-40237 Düsseldorf (DE)

Erfinder: **Idel, Karsten-Josef**

Am Schwarzkamp 38

D-47802 Krefeld (DE)

Erfinder: **Goldbach, Hubert, Dipl.-Ing.**

Grevenhauser Weg 33

D-40882 Ratingen (DE)

Erfinder: **Löhr, Dieter, Dr.**

Tönishang 47

D-47589 Uedem (DE)

Erfinder: **Lange, Ralf, Dr.**

Bethelstr. 19

D-47800 Krefeld (DE)

(54) **Polyamidcompounds mit erhöhter Schmelzeviskosität, Verfahren zur Herstellung und ihre Verwendung.**

(57) Die Erfindung betrifft Polyamidformmassen mit erhöhter Viskosität, guter Thermostabilität sowie guten mechanischen Eigenschaften, Verfahren zur Herstellung und ihre Verwendung.

EP 0 685 528 A1

Die Erfindung betrifft Polyamidformmassen mit erhöhter Viskosität, guter Thermostabilität sowie guten mechanischen Eigenschaften, Verfahren zur Herstellung und ihre Verwendung.

Polyamid-Formmassen sind hochwertige Thermoplaste, die sich durch hohe Wärmeformbeständigkeit, sehr guten mechanischen Eigenschaften, hohe Zähigkeiten, gute Resistenz gegenüber Chemikalien und leichte Verarbeitbarkeit auszeichnen. Die Eigenschaften der Polyamide lassen sich durch Verstärkung mit Glasfasern, Glaskugeln, mineralischen Füllstoffen und Mischungen aus diesen merklich erweitern. Eine Elastomermodifizierung verbessert die Schlagzähigkeit von Polyamiden. Durch die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten werden immer neue maßgeschneiderte Produkte für spezielle Einsatzgebiete entwickelt.

Die Anwendungspalette der Polyamide umfaßt Fasern, Folien, Schmelzkleber und Formteile für die Elektro-, Bau-, Möbel- und Automobilindustrie. Verstärkte Polyamide zählen zu den hochwertigen Engineering-Produkten, die in verschiedenen Bereichen Metalleanwendungen ersetzt haben.

Als teilkristalline Polymere mit sehr hohem Anteil an Wasserstoffbrücken haben die Polyamide sehr niedrige Schmelzviskositäten. Polyamide mit einer rel. Viskositäten von 3 (gemessen in 1%iger Metakresol-lösung bei 25 °C) haben sich für die Herstellung von Formteilen in Spritzgießverfahren sehr bewährt. Für die Herstellung von Folien, Profilen oder Rohren im Extrusionsverfahren werden Polyamide mit erhöhten Viskositäten verwendet. Je nach Einsatzgebiet reichen relative Viskositäten von 4 bis 6 aus (gemessen in 1%iger Metakresol-lösung bei 25 °C), um Extrudaten mit ausreichender Schmelzstandfestigkeiten zu erhalten.

Die Erhöhung der Viskosität von Polyamiden erfolgt in der Regel durch:

1. Festphasen-Nachkondensation

(z.B. DD 248 130)

Hierbei werden die Polyamidgranulate mit niedrigeren Viskositäten in kontinuierliche oder diskontinuierliche Inert-Gastrockner bei erhöhten Temperaturen (unter dem Schmelzpunkt) solange erwärmt, bis die gewünschten Viskositäten erreicht sind (20 bis 60 Stunden). Hierbei muß jedoch eine ausreichende Konzentration an aktiven COOH- und -NH₂-Gruppen vorhanden sein, um die Festphasen-Nachkondensation zu starten.

2. Verzweigte Polyamide

(z.B. JP 52 032 944)

Durch die Zugabe von Kleinen Mengen an Tricarbonsäuren oder Triaminen können bei der Herstellung der Polyamide verzweigte Polyamide mit höheren Viskositäten erhalten werden.

3. Katalytische Additive

(z.B. EP 315 408)

Durch die Zugabe von katalytischen Mengen an Orthophosphorsäure oder phosphorige Säuren kann die Nachkondensationszeit bei trockenen Polyamiden merklich reduziert werden. In Gegenwart geringer Mengen an Feuchte baut das Molekulargewicht deutlich ab.

Beim Compoundieren (Abmischen) von Glasfasern mit Polyamiden mit höheren Viskositäten nehmen deren Viskositäten drastisch ab.

Folgende Verfahren werden zur Herstellung von glasfaserverstärkten Polyamidcompounds mit erhöhten Viskositäten verwendet:

1) zuerst wird der fertige Polyamidcompound (mit Glasfasern und Additiven) hergestellt, anschließend wird das fertige Granulat im Inertgastrockner in fester Phase nachkondensiert;

2) für die Herstellung des Compounds wird statt reinem Polyamid eine Mischung aus Polyamid (normaler Viskosität) und einem Polymeren mit reaktiven funktionellen Gruppen verwendet. Geeignete Polymere sind Homo- oder Copolymere des Ethylens, die als reaktive Gruppen Maleinsäureanhydrid, Carbonsäuren oder t-Butylacrylate enthalten. Während des Compoundierens reagieren die Amidgruppen mit dem Anhydrid- oder Acrylatgruppen und erhöhen damit das Molekulargewicht des Compounds.

Dadurch werden die Eigenschaften des reinen Polyamids durch die Eigenschaften der Polymermischung ersetzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, glasfaserverstärkte Polyamidcompounds mit erhöhten Viskositäten, guten thermischen und mechanischen Eigenschaften während des Compoundiervorgangs herzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist eine Mischung aus

- A) 79 bis 47 Gew.-% eines thermoplastischen teilkristallinen Polyamids,
- B) 0 bis 50 Gew.-% Verstärkungsstoffen,
- C) 0,1 bis 4 Gew.-% eines Diepoxids,
- D) 0,1 bis 2 Gew.-% Verarbeitungsadditiven.

5 Diese Polyamidformmassen erreichen nicht nur die gewünschte Viskosität während der Compoundierung, sondern lassen sich durch ihr breites Verarbeitungsfenster und die Thermostabilität der Schmelze sowohl nach dem Spritzgieß-, dem Gasinjektions- als auch nach dem Extrusions- und Extrusionsblasverfahren sehr gut verarbeiten. Überraschend ist die Standfestigkeit der Schmelze und die sehr gute Verschweißbarkeit von extrudierten oder gespritzten Teilen nach dem Heißelement-, Heißsiegel-, Vibrations- oder
10 Hochfrequenzverfahren. Überraschend ist ebenfalls das breite Verschweißungsfenster der beanspruchten Produkte.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen erfolgt auf Einwellen- oder Zweiwellen-Extrudern bzw. -Knetern. Die Masse-Temperatur richtet sich nach den verwendeten Polyamiden und liegt zwischen 220 °C und 300 °C.

15 Als thermoplastisches Polyamid A) der erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich teilkristalline Polyamide (PA), bevorzugte Polyamide sind PA 6, PA 66, PA 46, PA 610, PA 6/6T oder teilkristalline Copolyamide bzw. Mischungen auf Basis dieser Komponenten.

Als Verstärkungsstoffe B) für die erfindungsgemäßen Formmassen werden handelsübliche Glasfasern, Kohlefasern, Mineralfasern, Füllstoffe mit Oberflächenbehandlung usw. für Polyamide, einzeln oder in
20 Mischungen verwendet.

Als Diepoxid C) für die erfindungsgemäßen Formmassen werden handelsübliche Diepoxide, auf Basis Diglycidylether, (Bisphenol A und Epichlorhydrin), auf Basis Aminepoxidharzen (Anilin und Epichlorhydrin), auf Basis Diglycidylester (cycloaliphatische Dicarbonsäuren und Epichlorhydrin) einzeln oder in Mischungen verwendet, sowie vorzugsweise Diepoxide auf Basis 2,2-Bis[p-hydroxy-phenyl]-propan-diglycidylether, Bis-
25 [p-(N-methyl-N-2,3-epoxypropylamino)-phenyl]-methan.

Die Verarbeitungsadditive D) bestehen aus handelsüblichen Gleitmitteln, Thermostabilisatoren, Nukleierungsmitteln und Färbemitteln (Pigmente oder Farbstoffe).

Beispiele

30 Folgende Produkte wurden in den Beispielen verwendet:

PA 6 = Durethan® B 31 F der Bayer AG (rel. Viskosität 3, gemessen in 1%iger Metakresollösung bei 25 °C)

35 PA 66 = Durethan® A 30 der Bayer AG (rel. Viskosität 3, gemessen in 1%iger Metakresollösung bei 25 °C)

Diepoxid = Lekutherm® X 18, X20 der Bayer AG, Amidwachs der Fa. Abrilwax.

Bayer Glasfaser CS 7919.

Nucleierungsmittel = Mikrotalkum,

40 Hitzestabilisator CuJ/Alkalihalogenide, Ruß.

Beispiel 1 bis 3

45 Die Einsatzstoffe wurde gemischt und bei 260 °C auf einem Zweiwellen-Knetter (ZSK) extrudiert. Das erhaltene Granulat wurde bei 70 °C im Vakuumtrockenschrank 4 Stunden getrocknet. An dem Granulat wurde die rel. Viskosität und die Schmelzviskosität bei 290 °C/5 kg bestimmt (Tabelle 1).

50 Tabelle 1

Änderung der rel. Viskosität und Schmelzviskosität von PA 6 in Abhängigkeit vom Lekutherm X 18-Gehalt.

Beispiel Nr.		Vergl. 1	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3
PA 6	%	100	99,8	99,7	99,6
Lekutherm X 18	%	keine	0,2	0,3	0,4
Drehzahl	Upm	100	1200	100	100
Einstelltemp.	°C	260	260	260	260
Massetemperatur	°C	265	267	268	267
Arbeitsaufnahme	Nm	23	26	36	44
rel. Viskosität		2,97	3,35	3,61	3,86
Meltvolumenindex 290°C/5 kg	ccm/10min	159	74	38	25
Isotherm.Kristallisationszeit bei 200°C	min	3,8	5,0	5,4	5,5

Beispiele 4 bis 7

Die Einsatzfeststoffe wurden gemischt und bei 260 °C bis 290 °C auf einem Zweiwellen-Knetter (ZSK) extrudiert. Das Lekutherm X 18 wurde mit einer Flüssigdosierpumpe in die PA-Schmelze dosiert. Das erhaltene Granulat wurde bei 70 °C im Vakuumtrockenschrank 4 Stunden getrocknet. An dem Granulat wurde der Aschegehalt, die rel. Viskosität und die Schmelzviskosität bei 270 °C/5 kg bestimmt (Tabelle 2).

Ein linearer Zusammenhang zwischen Diepoxidgehalt und Schmelzviskosität konnte nachgewiesen werden.

Tabelle 2

Änderung der rel. Viskosität von glasfaserverstärktem PA 6 in Abhängigkeit vom Lekutherm X 18-Gehalt.

Beispiel Nr.		Vergl 2	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7
PA 6	%	69,6	69,4	69,3	69,2	69,1
Glasfaser	%	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Ruß	%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Hitzestabilisator	%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Lekutherm X 18	%	keine	0,2	0,3	0,4	0,5
Aschegehalt	%	29,9	30,0	29,6	29,3	30,2
rel. Viskosität		2,85	3,32	3,50	3,72	3,93
Meltvolumenindex 270°C/5 kg	cm ³ /10min	14,4	12,0	8,80	6,52	3,52

Beispiel 8 bis 9

Die Einsatzstoffe wurden gemischt und bei 290 °C extrudiert. Das erhaltene Granulat wurde bei 70 °C im Vakuumtrockenschrank 4 Stunden getrocknet und anschließend auf einer Arburg Spritzgießmaschine bei einer Masstemperatur von 290 °C zu Prüfkörpern verarbeitet. Die mechanischen Eigenschaften und die Schweißnahtfestigkeit wurden bestimmt (Tabelle 2).

Tabelle 3

Mechanische Eigenschaften von Compounds aus glasfaserverstärkten PA 6 mit Diepoxiden.

Beispiel Nr.		Vgl. 3	Bsp 8	Vgl. 4	Bsp. 9
PA 6	%	69,4	69,0	59,4	59,0
Glasfaser	%	30,0	30,0	40,0	40,0
Ruß	%	0,2	0,2	0,2	0,2
Hitzestabilisator	%	0,2	0,2	0,2	0,2
Gleitmittel	%	0,2	0,2	0,2	0,2
Lekutherm X 18	%	keine	0,4	keine	0,4
rel. Viskosität		2,85	3,84	2,84	3,84
Meltvolumenindex 270°C/5 kg	ccm/10min	18,72	6,23	10,65	1,68
Izod-Schlagzähigkeit	KJ/m ²	65	66	67	70
Reißfestigkeit	N/mm ²	166	170	200	195
Reißdehnung	%	3,5	3,5	2,1	2,8
Zug-E-Modul	N/mm ²	9800	10100	11800	13190
Biegefestigkeit	N/mm ²	269	262	307	247
Randfaserdehnung	%	4,4	4,4	3,6	2,3
Biege-E-Modul	N/mm ²	9050	8560	11000	11500
Bindenahtfestigkeit	N/mm ²	88	92	86	88
Schweißnahtfestigkeit	N/mm ²	90	95	-	-
Meltvolumenindex 270°C/5 kg					
nach 5 min	cm ³ /10min	18,72	6,23	10,65	1,68
nach 10 min	cm ³ /10min	18,90	7,18	11,08	1,75
nach 15 min	cm ³ /10min	20,80	8,38	10,33	1,82
nach 20 min	cm ³ /10min	18,40	8,70	9,65	1,95

Beispiel 10

Die Einsatzstoffe wurden gemischt und bei 290 °C extrudiert. Das erhaltene Granulat wurde bei 70 °C im Vakuumtrockenschrank 4 Stunden getrocknet und anschließend auf einer Arburg Spritzgießmaschine bei einer Masstemperatur von 290 °C zu Prüfkörpern verarbeitet. Die mechanischen Eigenschaften und die Schweißnahtfestigkeit wurden bestimmt (Tabelle 4).

Tabelle 4

		Vergleich 5	Beispiel 10
PA 66	%	69,5	69,1
Glasfaser	%	30,0	30,0
Ruß	%	0,1	0,1
Hitzestabilisator	%	0,2	0,2
Gleitmittel	%	0,2	0,2
Lekutherm X 18	%	keine	0,4
rel. Viskosität		2,85	4,10
Izod-Schlagzähigkeit	KJ/m ²	60	68
Reißfestigkeit	N/mm ²	180	178
Reißdehnung	%	3,4	3,6
Zug-E-Modul	N/mm ²	9400	9800
Biegefestigkeit	N/mm ²	290	273
Randfaserdehnung	%	4,3	4,4
Biege-E-Modul	N/mm ²	8300	8450

Beispiel 11

Aus Vergleich 2, Beispiel 8 und Vergleich 5 wurden Schalen eines Ansaugkrümmers im Spritzgießverfahren gespritzt, nach dem Vibrationsverfahren zusammengeschweißt und danach der Berstdruck bestimmt. Der Ansaugkrümmer wurde in Segmente geschnitten und die Schweißnahtfestigkeit bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Berstdruck und Schweißnahtfestigkeit an vibrationsgeschweißten Ansaugkrümmern			
	Vergleich 2 PA6 + 30 % GF	Vergleich 5 PA66 + 30 5 GF	Beispiel 8
Berstdruck (bar)	6,68	4,45	7,75
Schweißnahtfestigkeit (N)	630	460	791

Patentansprüche

1. Polyamidcompounds bestehend aus
 - A) von 79 bis 47 Gew.-% eines thermoplastischen teilkristallinen Polyamids,
 - B) von 0 bis 50 Gew.-% Verstärkungsstoffen,

EP 0 685 528 A1

- C) von 0,1 bis 4 Gew.-% eines Diepoxids,
- D) von 0,1 bis 2 Gew.-% Verarbeitungsadditiven.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische, teilkristalline Polyamid A), Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 46, Polyamid 610, Polyamid 6/6T oder teilkristallines Copolyamid auf Basis dieser Polyamide oder einer Mischung aus den genannten Polyamiden ist.
3. Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verstärkungstoff B) Glasfasern, Kohlefasern, Mineralfasern, mineralische Füllstoffe oder Mischungen daraus verwendet werden.
4. Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Diepoxid C) handelsübliche Diepoxide, auf Basis Diglycidylether, (Bisphenol A und Epichlorhydrin), auf Basis Aminopoxidharzen (Anilin und Epichlorhydrin), auf Basis Diglycidylester (cycloaliphatische Dicarbonsäuren und Epichlorhydrin) einzeln oder in Mischungen verwendet.
5. Verwendung der Formmassen gemäß dem Anspruch 1 zur Herstellung von geformten Körpern nach dem Spritzgieß-, Gasinjektions-, Extrusions- und Extrusionsblasverfahren.
6. Formkörper, hergestellt aus Formmassen gemäß dem Anspruch 1.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 95107793.2														
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.6)														
X	US - A - 5 177 144 (TORRE et al.) * Spalte 2, Zeile 41 - Spalte 3, Zeile 43; Beispiele; Ansprüche *	1-6	C 08 L 77/00 C 08 J 5/00 (C 08 L 77/00 C 08 L 63:00 C 08 L 63:02)														
A	US - A - 4 673 723 (CUZIN) * Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 36; Spalte 7, Zeile 54 - Spalte 8, Zeile 28; Tab. 1,3; Ansprüche *	1-6															
A	EP - A - 0 482 483 (ATOCHEM DEUTSCHLAND GMBH) * Seite 2, Zeile 44 - Seite 3, Zeile 50; Seite 4, Zeile 23 - Seite 5, Zeile 53; Tabelle Seite 9; Ansprüche *	1-4															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.6)														
			C 08 L C 08 J 5/00														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt																	
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 19 09-1995	Prüfer TENGLER														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td></td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN																	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument																
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																

EP-A-95107793.2

